

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-060416  
(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(51)Int.CI.

H01B 5/14  
B32B 7/02  
B32B 15/08  
B32B 27/18  
H04N 5/72  
H05F 1/00  
H05K 9/00

(21)Application number : 11-235784

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1999

(72)Inventor : KURAKI YASUO

**(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND EARTHING METHOD OF THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a conductive film superior in the antistatic characteristic, the electromagnetic wave cutting characteristic and the mechanical strength characteristic by treating at least one surface of a base material, to include silver colloid particles having particle sizes of a specific range on a conductive layer on the base material.

**SOLUTION:** A transparent conductive film has at least one conductive layer on one surface of a base material, at least one surface of the base material is treated, and the conductive layer includes silver colloid particles of particle sizes of 1-200 nm. The surface treatment of the base material is executed by ultraviolet ray treatment, the glow charge treatment, the corona discharge treatment and the flame treatment. The resistance of the conductive layer at 90 V applied voltage is below 10 KΩ. The silver colloid includes 1-30 wt.% of palladium. After the surface treatment of the base material, an undercoating layer is formed. At least one protective layer is formed outside of the conductive layer. The base material is a plastic film having a hard coat layer. For the earthing, a conductive tape or the like is directly attached to a surface of the conductive film.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-60416

(P2001-60416A)

(43)公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I	マーク*(参考)
H 01 B 5/14		H 01 B 5/14	△ 4 F 1 0 0
B 32 B 7/02	1 0 4	B 32 B 7/02	1 0 4 5 C 0 5 8
15/08		15/08	△ 5 E 3 2 1
27/18		27/18	P 5 G 0 6 7
			J 5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-235784

(22)出願日 平成11年8月23日 (1999.8.23)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 棚木 康雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性フィルムおよびそのアース方法

(57)【要約】

【課題】 陰極線管やプラズマディスプレー等の前面板  
や帯電防止マットなどに用いて侵れた帯電防止性、電磁  
波遮蔽性に優れ接着性のもの侵れたアースが可能な透明導  
電性フィルムを提供する。

【解決手段】 基材上的一方に、少なくとも1層の導電  
層を有する透明導電性フィルムにおいて、基材の少なく  
とも一方が表面処理されており、かつ該導電層が粒径1  
～200nmの銀コロイド粒子を含有する層であること  
を特徴とする透明導電性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上の一方に、少なくとも1層の導電層を有する透明導電性フィルムにおいて、基材の少なくとも一方が表面処理されており、かつ該導電層が粒径1～200nmの銀コロイド粒子を含有する層であることを特徴とする透明導電性フィルム。

【請求項2】 基材の表面処理が、紫外線処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、火炎処理であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性フィルム。

【請求項3】 導電層の抵抗が90V印加電圧で10KΩ以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の透明導電性フィルム。

【請求項4】 銀コロイドがパラジウムを1～30重量%含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

【請求項5】 表面処理後に下塗り層を付与されたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

【請求項6】 導電層の外側に少なくとも1層の保護層を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

【請求項7】 基材がハードコート層を有するプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の導電性フィルムの表面に導電性テープを直接貼り付けることによりアースすることを特徴とする接地方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた帯電防止効果、電磁波遮蔽効果及び機械強度特性を有する透明導電性フィルムに関し、特に基材との接着に優れ膜剥がれのない透明導電性フィルムおよびそのアース方法に関する。

【0002】1.

【従来の技術】近年電子機器分野において、透明性のある帯電防止や電磁波シールド材料が種々の装置で必要になっており、特にTVやコンピュータディスプレイなどでは安全性面でも問題とされその改良が望まれている。特にこれらで用いられている陰極線管やプラズマディスプレー等は、画像面に発生する静電気によりゴミが付着して視認性が低下したり、更に大きな問題として電磁波を輻射して周囲に悪影響を及ぼすことが挙げられ、いわゆる電磁波障害問題として近年鋭意研究、開発されている。また陰極線管のフラット化等により、反射防止機能が必要となってきたり、画像面に手を触れて指紋をつけたり、それらの汚れを落とす時に擦り傷が発生しやすいなどの問題があった。これらの課題であるゴミ付き防止や電磁波障害に対して、銀等の導電性金属あるいはITO等の導電性金属酸化物を蒸着・スパッタ等で導電性層

を作製する方法や、細い金属ワイヤーのメッシュ層の形成等により、改良することが提案されている。この時、導電性フィルムは透明であることが必要であり、多量の導電性素材を用いて導電層を作成すると透明性を失うという問題があり、導電層の設計は困難であった。そしてこれらの導電層は、製造時や取り扱い時に発生する汚れや擦り傷等から保護するために、その上に保護層や更に防汚用のオーバーコート層が付与することが通常行われている。さらにまた、反射防止機能を持たせるための屈折率制御層などの皮膜を設けることも一般的である。例えば、反射率を制御するために導電層と異なる屈折率のシリカ等の無機酸化物皮膜を、導電層と交互に重ね合わせて作成することなどが知られている。

【0003】さらに、前述の近年注目されている電磁波遮蔽にはアースすることが必要であるが、これらの導電層用保護層を形成した場合には、導電性はその保護層表面からとることが困難となり、導電性層を何らかの方法で露出させアースさせる必要があった。そのために、表面の保護膜を剥離させたり、あるいは保護膜を貫通させたりして、導電層をアースすることが必要であった。したがって、これらの加工工程において導電層に傷が付き耐候性悪化を発生したり、保護膜やその他の機能層の損傷を伴ったりして、商品価値を損なうことが多々見られた。さらに、コスト的にも大きな負荷を与え生産性に劣るという欠点を有するものであった。これらの改良は、導電層の上の保護層を適切に設計することで改良されることを見出している。しかしながら、基体は透明性を要求され一般に疎水性プラスチックが用いられる。その場合に、導電膜などの構成層を塗設する場合に、基体と構成層間の接着不良が問題となることが知られており、その改良が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、優れた帯電防止性、電磁波遮蔽性及び機械強度特性を有する透明導電性フィルムを提供することであり、特に基材との接着に優れ膜剥がれのない透明導電性フィルムおよびそのアース方法に関する。

【0005】

【課題を解決するための手段】これら本発明の課題は、下記手段によって達成された。

1) 基材上の一方に、少なくとも1層の導電層を有する透明導電性フィルムにおいて、基材の少なくとも一方が表面処理されており、かつ該導電層が粒径1～200nmの銀コロイド粒子を含有する層であることを特徴とする透明導電性フィルム。

2) 基材の表面処理が、紫外線処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、火炎処理であることを特徴とする上記1)に記載の透明導電性フィルム。

3) 導電層の抵抗が90V印加電圧で10KΩ以下であることを特徴とする上記1)または2)に記載の透明導

## 電性フィルム。

4) 銀コロイドがパラジウムを1~30重量%含有することを特徴とする上記1)~3)のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

5) 表面処理後に下塗り層を付与されたことを特徴とする上記1)~4)のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

6) 導電層の外側に少なくとも一層の保護層を有することを特徴とする上記1)~5)のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

7) 基材がハードコート層を有するプラスチックフィルムであることを特徴とする上記1)~6)のいずれかに記載の透明導電性フィルム。

8) 上記1)~7)のいずれかに記載の導電性フィルムの表面に導電性テープ等を直接貼り付けることによりアースすることを特徴とする接地方法。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に記述する。本発明においては、その層構成に特に限定されず本発明の導電性フィルムの目的が達成されれば、本発明の範囲であれば問題はない。その中で好ましい構成として、図1を挙げることができる。それらは基材側からハードコート層、導電層、導電層用保護層（反射防止層を兼ねる）、そしてオーバーコート層（防汚層）からなる4層から構成されている透明導電性フィルムである。

【0007】まず、本発明の基材について記述すると、ガラスやプラスチックフィルムが好ましく用いられる。プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレート共重合物あるいは混合物、等のポリエステル、ポリカーボネート、ノルボルネン系樹脂（環状オレフィン共重合体）、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース樹脂等、ポリアリレート、ポリメタクリル酸メチルエステルなどのフィルムが好ましい。これらのフィルムの場合、厚みは特に限定されないが、通常は20~3000μmが好ましく、20~2000μmがより好ましく、30~1500μmが特に好ましい。

【0008】次に本発明の基材は、その上に各種の機能層を付与するに当たり表面処理をすることを特徴とする。本発明の基材は、いずれも疎水性の表面を有するため、その表面を各種処理することとその上に塗設される層との強固な接着を可能とする。本発明の表面処理は基材と構成層間の接着が改良できれば、特に限定されないが好ましくは紫外線処理、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、高周波処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、機械的処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をして、その上に構成層を付与し接着力を得る方法を挙げることができる。

【0009】表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照

射処理、コロナ処理、グロー処理、火炎処理である。先ず紫外線照射処理について以下に記す。これらは特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の処理方法などによって行われるのが好ましい。水銀灯は石英管からなる高圧水銀灯で、紫外線の波長が180~320nmの間であるものが好ましい。紫外線照射は基材の延伸工程、熱固定時、熱固定後の何れでもよい。紫外線照射の方法については、基材の表面温度が150°C前後にまで上昇することが問題なければ、主波長が365nmの高圧水銀ランプを使用することができる。低温処理が必要とされる場合には主波長が254nmの低圧水銀灯が好ましい。またオゾンレスタイプの高圧水銀ランプ、及び低圧水銀ランプを使用する事も可能である。処理光量に関しては処理光量が多いほど基材と被接着層との接着力は向上するが、光量の増加に伴い基材が着色し、また基材が脆くなるという問題が発生する。従って、通常のポリエステル、ポリオレフィン等のプラスチックフィルムには、365nmを主波長とする高圧水銀ランプで、照射光量20~10000(mJ/cm²)がよく、より好ましくは50~2000(mJ/cm²)である。254nmを主波長とする低圧水銀ランプの場合には、照射光量100~10000(mJ/cm²)がよく、より好ましくは300~1500(mJ/cm²)である。

【0010】次に、効果的な表面処理であるグロー放電処理は、従来知られているいのちの方法、例えば特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,288,638号、同3,309,299号、同3,424,735号、同3,462,335号、同3,475,307号、同3,761,299号、英國特許997,093号、特開昭53-129262号等を用いることができる。特に本発明の基材に対し要求される接着性付与、黄色化抑制、ブロッキング防止を同時に満足させる表面処理としてグロー処理がとくに有効である。グロー放電処理の雰囲気には酸素、窒素、ヘリウムあるいはアルゴンのような種々のガスを導入しながら行うことが好ましい。さらに、水蒸気を導入した場合は、特殊ガスの導入の場合と同等あるいはそれ以上の接着効果を有し、価格も大幅に安価であり、工業的に優れた方法である。

【0011】水蒸気の存在下でグロー放電処理を実施する場合の水蒸気分圧は、10%以上100%以下が好ましく、更に好ましくは40%以上90%以下である。水蒸気以外のガスは酸素、窒素等からなる空気である。さらに、表面処理すべきフィルムを予め加熱した状態で真空グロー放電処理を行うと、常温で処理するのに比べ短時間の処理で接着性が向上し、黄色化を大幅に減少させ

ることができる。予熱温度は50°C以上が好ましい。真空中でポリマー表面温度を上げる具体的方法としては、赤外線ヒータによる加熱、熱ロールに接触させることによる加熱等がある。例えばフィルム面を80°Cに予熱したい場合、80°Cの熱ロールにフィルムを高々1秒間接触するだけで十分である。加熱方法は前述の方法に限らず、広く公知の加熱方法を利用することができる。

【0012】予熱した基体をグロー放電処理するが、重要な処理条件として真空度、電極間電圧、放電周波数等が挙げられる。グロー放電処理時の圧力は0.005~20Torrとするのが好ましく、より好ましくは0.02~2Torrである。また、電圧は、500~5000Vの間が好ましく、より好ましくは500~3000Vである。さらに使用する放電周波数は、従来技術に見られるように直流から数1000MHz、好ましくは50Hz~20MHz、さらに好ましくは1KHz~1MHzである。放電処理強度は、0.01KV·A·分/m<sup>2</sup>~5KV·A·分/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは0.15KV·A·分/m<sup>2</sup>~1KV·A·分/m<sup>2</sup>で優れた接着性能が得られる。このようにして、グロー放電処理を施した基体は、直ちに冷却ロールを用いて温度を下げることが好ましい。基体は温度の上昇に伴ない外力により塑性変形し易くなり、被処理基体の平面性が損なわれてしまう。さらに低分子量体（モノマー、オリゴマー等）が基体表面に析出し、透明性や耐ブロッキング性を悪化させる可能性がある。

【0013】次にコロナ放電処理について記すと、従来公知のいずれの方法、例えば特公昭48-5043号、同47-51905号、特開昭47-28067号、同49-83767号、同51-41770号、同51-131576号等に開示された方法により達成することができる。放電周波数は50Hz~5000KHz、好ましくは5KHz~数100KHzが適当であり、特に好ましくは10Hz~30KHzである。放電周波数が小さすぎると安定な放電が得られず、かつ被処理物にピンホールが生じて好ましくない。又周波数が高すぎると、インピーダンスマッチングのための特別な装置が必要となり、装置が高価となり好ましくない。被処理物の処理強度に関しては、通常は0.001KV·A·分/m<sup>2</sup>~5KV·A·分/m<sup>2</sup>、好ましくは0.01KV·A·分/m<sup>2</sup>~1KV·A·分/m<sup>2</sup>が適当である。電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは0.5~2.5mm、好ましくは1.0~2.0mmが適当である。コロナ放電処理機はPilliar社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用いることができる。

【0014】次に火炎処理としては、天然ガス、液化プロパンガスなどを利用でき空気との混合比が重要である。好ましいガス/空気の混合比は容積比で、プロパンでは1/14~1/22、より好ましくは1/16~1/19である。天然ガスでは1/6~1/10、より好

ましくは1/7~1/9である。火炎処理量は、1~50Kcal/m<sup>2</sup>、より好ましくは3~20Kcal/m<sup>2</sup>である。またバーナーの内炎の先端と基体の距離を4cm未満とすることがより効果的である。処理装置としては春日電気（株）製フレーム処理機を用いることができる。処理時の基体を支えるバックアップローラーは中空型ロールが好ましく、中に冷却液を通して常時一定の所定温度にする事が好ましい。

【0015】次に本発明では接着性を高めるために、前述の表面処理をした後下塗層を設けその上に構成層を付与する方法が好ましく実施される。そして下塗層の構成としても種々の工夫が行なわれており、第1層として基体によく接着する層を設け、その上に第2層として構成層とよく接着する親水性の樹脂層を塗布する所謂重層法と、疎水性基と親水性基との両方を含有する樹脂層を一層のみ塗布する单層法がある。これらの下塗法について述べると、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、ブタジエン、メタクリル酸（エステル）、アクリル酸（エステル）、イタコン酸（エステル）、無水マレイン酸などの中から選ばれたモノマーからなる重合体、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、など数多くのポリマーを挙げることができる。また本発明では親水性下塗ポリマーも利用でき水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぶん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。下塗り層の硬化剤も有効に利用でき例えばクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロロヒドリン樹脂などを挙げることができる。本発明に係わる下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法により塗布することができる。

【0016】本発明の基材は、その表面硬度をあげるために、必要に応じてハードコート層を設けることが好ましい。そのハードコート材料は公知の硬化性樹脂を用いることが好ましく、熱硬化性樹脂、放射線硬化型樹脂等が

その中でも好ましい。熱硬化性樹脂としてはメラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等のプレポリマーの架橋反応を利用するものを挙げることができる。また放射線硬化型樹脂の例としては多官能モノマーが挙げられ、たとえば多官能アクリレートまたはメタクリレート（例えばペンタエリスリトルテトラ（メタ）アクリレートやジペンタエリスリトルヘキサ（メタ）アクリレート等）に代表される放射線、特に紫外線硬化性化合物が挙げられる。これらの化合物中には必要に応じて重合開始剤を添加することが好ましい。また、ハードコート層中には硬度をアップさせ傷つき耐性を高める目的で、充填剤を含有させることが特に有効であり、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア等の酸化物の微粒子やコロイダル粒子を挙げができる。これらの充填剤としての微粒子の粒子サイズは1~100nmが好ましく、その添加量は硬化性樹脂の5体積%以上50体積%以下が好ましい。50体積%以上では膜が脆くなり、少なすぎると添加した効果が得られない。ハードコート層の厚さは2~30μmが好ましく、4~10μmが特に好ましい。さらに必要に応じて、アニオン、カチオン性やノニオン性界面活性剤を添加したり、コロナ処理、グロー処理等の表面処理を行い、ハードコートの表面の親水性、密着性を向上させ、導電層の塗布性や導電層との接着を高めることができる。

【0017】以下に前述の界面活性剤の具体例を記すが、これに限定されるものではない（ここで、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-はフェニレン基を表す）。

WA-1 : C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH  
 WA-2 : C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>O<sub>H</sub>  
 WA-3 : ドデシルベンゼンスルфон酸ソーダ  
 WA-4 : トリ（イソプロピル）ナフタレンスルfonyl酸ソーダ  
 WA-5 : トリ（イソブチル）ナフタレンスルfonyl酸ソーダ  
 WA-6 : ドデシル硫酸ソーダ  
 WA-7 : α-スルフォコハク酸ジ（2-エチルヘキシル）エステルナトリウム塩  
 WA-8 : C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>0<sub>3</sub>K</sub>

【0018】WA-10 : セチルトリメチルアンモニウムクロライド

WA-11 : C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(+)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COO(-)  
 WA-12 : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>H  
 WA-13 : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)CH<sub>2</sub>COOK  
 WA-14 : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K  
 WA-15 : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na  
 WA-16 : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OC

H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(+)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>(-)  
 WA-17 : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(+)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COO(-)

【0019】本発明の導電層は、少なくとも1種以上の銀コロイドを含有することを特徴とする。そして、その導電層の抵抗が10KΩ（90V印加電圧）以下であることを特徴とする。本発明では、さらに耐候性の観点から銀とパラジウムの合金が好ましく、パラジウムの含有量としては5~30wt%が好ましい。銀コロイド粒子の作成方法としては、通常の低真空蒸発法による微粒子の作製方法や金属塩の水溶液を還元する金属コロイド作製方法が挙げられる。これらの金属粒子の平均粒径は1~200nmであり、より好ましくは1~100nm、特に好ましくは2~80nmである。導電層は実質的に金属微粒子のみからなることが好ましく、バインダー等の非導電性のものを含有しないことが導電性の観点から好ましい。

【0020】銀コロイド粒子からなる導電層の形成は、金属粒子を水溶液あるいは有機溶剤等に分散した塗布液を、基材上に塗布することにより作製できる。銀コロイド粒子は水溶液が好ましいが、水と混合しうる水溶性溶剤としてはエチルアルコール、n-ブロピルアルコール、i-ブロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のアルコールが好ましい。これらの金属の塗布量としては、50~150mg/m<sup>2</sup>が好ましく、塗布量が少ないと優れた導電性を得ることができず、塗布量を増加させても導電性向上の効果は小さくなる。導電層自体の抵抗は印加電圧90Vの条件下で、10KΩ以下であることが好ましく、より好ましくは5KΩ以下であり、特に良好な電磁波シールド効果を得るために1KΩ以下が好ましい。

【0021】次に本発明の導電層用保護層について記載する。本発明の保護層に用いる素材は、導電層の保護のためであれば特にその素材について限定されない。それの中でも好ましい素材としては、例えばポリイソブレン、クロロスルホン化ポリエチレン、多硫化ゴム、フッ素ゴム、カゼイン、フェノール樹脂、多硫化工ポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ポリメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル・エチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、（モノー、ジー、トリ）アセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエチレン、ポリブロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、SBR樹脂、ポリアクリロニトリル、あるいはこれらの共重合体や混合物などを挙げることができる。

【0022】これらの中でも好ましく用いられる樹脂としては、フッ素ゴム、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ

フッ化ビニリデン、ポリビニルホルマール、(モノマー、ジマー、トリー)アセチルセルロース、ニトロセルロース、更に放射線(紫外線、電子線、X線など)硬化樹脂などをあげることができる。その中でも本発明では、特に好ましくはポリオールの多官能ビニル誘導体(メタ(アクリレート)ポリエステルなど)から作成され放射線で重合された樹脂であり、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートやジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの放射線硬化樹脂には必要に応じて重合開始剤を添加することができる。

【0023】本発明の導電層用保護層の膜厚は、その厚さは限定されないが、好ましくは10~5000nmであり、より好ましくは20~2000nmであり、さらには20~100nmであり、特に30~300nmである。薄膜になるほど、保護層の上からの表面抵抗がとれるようになり好ましい。したがって保護層表面を介して測定される抵抗は、10KΩ以下(90V印加電圧)であることが好ましく、より好ましくは5KΩ以下であり、1KΩ以下であることが特に好ましい。特に保護層膜厚が300nmの場合は、印加電圧が10Vでも1kΩ以下の表面抵抗を得ることができる。本発明の導電層用保護膜は、屈折率を制御することにより、反射防止層としての機能も発揮する事が可能である。透明導電層の屈折率と異なる屈折率を有する上記樹脂を設けた少なくとも1層の透明性反射防止層は、屈折率が1.6よりも小さいことが好ましい。屈折率が1.6以上では反射率が大きくなり反射防止の効果が小さくなる。

【0024】導電層用保護層は、必要に応じて金属酸化物を添加することも可能である。具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の酸化物を挙げることができる。これらの酸化物は、膜強度を上げるために、屈折率を変化させるために添加される。また、保護膜の更に外側にオーバーコート層を設けることも可能である。オーバーコート層を生成する具体例としては、公知のフッ素を含有する低表面エネルギーの化合物が好ましく、具体的にはフッ化炭化水素基を含有するシリコン化合物、フッ化炭化水素基含有ポリマーが挙げられる。これらの化合物は、オーバーコート層に設けるだけでなく、保護膜中に添加することもできる。

【0025】本発明の導電性フィルムの作製は、基材フィルム上に各層の塗料をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ブレード法、ロールコーティング法、ワイヤーバー法等の公知の薄膜塗布方法で各層を順次形成、乾燥して作製することができる。各薄膜の作成方法としてはワイヤーバーによる方法が好ましい。本発明の透明導電性フィルムは、その透明性において表示機器を鑑賞する際に、暗くて使用に耐えられない限り特に限定されない

が、好ましくは可視光の透過率で50%以上が好ましく、55%以上が更に好ましく、60%以上が特に好ましい。また、透明導電性フィルムの反射率は、小さいほど好ましく1%以下が好ましく、特に0.7%以下が好ましい。これらの評価方法については、実施例1(6)の項に記載されている。

#### 【0026】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するがこれらに限定されるものではない。

##### 実施例1

###### (1) 基体の作成

###### 1-1) 基体表面処理

基体(厚さ175μm)の表面処理を基体の両面に、表1にしたがって実施した。各処理の条件は以下の通りである。

###### 【0027】a) 紫外線処理

365nmの高圧水銀ランプを用いて、表面温度を75℃に保ち、照射光量1000mJ/cm<sup>2</sup>で3分間照射した。照射後温度を30℃以下に冷却ローラーで低下させ、紫外線処理済みの基体を作成した。

###### 【0028】b) グロー処理

断面が直径2cm、長さ150cmの円柱状で冷媒流路となる中空部を持つ棒状電極を10cm間隔に4本絶縁板状に固定した。この電極板を真空内に固定し、さらに電極から15cm離れ電極に面に正対するように基体を搬送させ、2秒間表面処理を実施した。基体が電極を通過する直前に加熱ローラーでその基体のTg以下で加熱した。真空内は0.2Torr、H<sub>2</sub>O分圧は75%であった。放電周波数は30KHz、出力2500W、処理強度0.5KV·A·分/m<sup>2</sup>で実施した。処理後30℃に冷却しグロー処理をした基体を作成した。

###### 【0029】c) コロナ処理

コロナ放電処理はピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、30cm幅の基体を20m/分で処理した。このとき、電流・電圧の読み取り値より被処理物は、0.375KV·A·分/m<sup>2</sup>の処理とした。処理時の放電周波数は、9.6KHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。

###### 【0030】d) 火炎処理

液化プロパンガスと空気比が1/5のガスを用いて、10Kcal/m<sup>2</sup>となるように基体の表面を火炎処理した。この時バーナーの内炎の先端と基体との距離は5cmとした。火炎処理にあたりバックアップローラーの内側に冷却水を流し、基体が30℃に保たれた状態で表面処理した。

###### 【0031】1-2) 下塗り

表1に記載した通り以下の下塗り塗布液-Aを基体の両面に塗布し乾燥し、下塗り処理を実施した。

・アクリル変性共重合ポリエステル樹脂（高松樹脂製 ベスレジンA-515G  
B）

・ブタジエンースチレン共重合ラテックス（重量比30/70）	2.5重量部
・メラミン樹脂（住友化学工業製 Sumitex Resin M-3）	2.5重量部
・コロイダルシリカ（日産化学工業製 スノーテックスZL）	0.04重量部
・WA-2	0.2重量部
・WA-8	0.1重量部
・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジン	0.5重量部
・エピクロルヒドリン樹脂	0.1重量部
・水	全体で100重量部となるように添加した

この下塗り塗布液-Aは、7m<sup>1</sup>/m<sup>2</sup>バーコーターで塗布し、搬送しつつ加熱ゾーンにて160°Cで5分間加熱乾燥した。巻き取り直前で冷却ローラーにて30°C以下に冷却し、作成した下塗り付き基体を巻き取った。

#### 【0032】(2) ハードコート層塗布液の調整：

##### 2-1) シリカ微粒子の表面処理

平均粒径が15nmのシリカ微粒子の40重量%メタノール分散液200gを、攪拌装置、温度計および還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに入れた。これに、2N塩酸0.2gを加え、窒素気流下で60°Cに昇温した後、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン10gを添加し、4時間攪拌を続け、シリカ微粒子を表面処理した。

【0033】2-2) ハードコート層用塗布液の調製  
2-1) で表面処理したシリカ微粒子の43重量%メタノール分散液116gに、メタノール97g、イソプロパノール163gおよび酢酸ブチル163gを加えた。混合液に、ジベンタエリスリトールベンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPH A、日本化薬(株)製)2gに対して光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)80mgおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)30mgとなるように、メチルイソブチルケトン/2-ブタノール/メタノールの混合溶液(2/2/1)溶解した。溶解濃度は所定の厚みになるように変化させ、混合物を30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで済過して導電層保護層用塗布液を調製した。

#### 【0034】(3) 導電層用塗布液

##### 3-1) 銀コロイド分散液の調整

30%硫酸鉄(II) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、40%のクエン酸を調整、混合し、20°Cに保持、攪拌しながらこれに10%の硝酸銀と硝酸パラジウム(モル比9/1に混合したもの)溶液を200ml/m inの速度で添加混合し、その後生成した遠心分離により水洗を繰り返し、最終的に3重量%になるように純水を加え、銀パラジウムコロイド分散液を調整した。得られた本発明の導電性粒子である銀コロイド粒子の粒径は、TEMで約9~12nmであった。融合結合高周波プラズマ(ICP)による測定の結果、銀とパラジウムの比は9/1で、仕込

##### 2.5重量部

##### 2.5重量部

##### 2.5重量部

##### 0.04重量部

##### 0.2重量部

##### 0.1重量部

##### 0.5重量部

##### 0.1重量部

#### 【0035】3-2) 銀コロイド塗布液の調整

前記銀コロイド分散液100gにイソブチルアルコールを加え、超音波分散し孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで済過して塗布液を調整した。

#### 【0036】(4) 導電層保護層用塗布液の調整

##### 4-1) UV硬化膜組成A

ジベンタエリスリトールベンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPH A、日本化薬(株)製)2gに対して光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)80mgおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)30mgとなるように、メチルイソブチルケトン/2-ブタノール/メタノールの混合溶液(2/2/1)溶解した。溶解濃度は所定の厚みになるように変化させ、混合物を30分間攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターで済過して導電層保護層用塗布液を調製した。

#### 【0037】(5) 透明導電性フィルムの作製

(1) の少なくとも一方に表面処理し、下塗り層を設けた基体にその面の上にバーコーターを用いて2-2)で作成したハードコート塗布液を層厚8μmになるように塗布・乾燥し紫外線照射してハードコート層を作製した。このハードコート層をコロナ処理した後、前記導電層用塗布液をバーコーターで塗布量が70mg/m<sup>2</sup>になるように塗布し、40°Cで乾燥した。この導電層塗布面に、ポンプで送液した水をスプレーでかけ、エアーナイフで過剰の水を除去した後、120°Cの加熱ゾーンで搬送しながら、5分の処理を行った。銀コロイドの塗布量は75mg/m<sup>2</sup>であった。そして、次にこの導電層の上に、(4)で作成した導電層保護膜用塗布液を塗設し、大日本スクリーン社製P647-GAにて紫外線を2分間照射して保護層を硬化させ、表1に記載の透明導電性フィルムを作成した。

#### 【0038】(6) 評価

得られた透明導電性フィルムは、以下の方法でその評価を実施した。

##### 6-1) 表面抵抗

試料を25°C、10%で6時間調湿し、4端子法表面抵抗率計（三菱化学（株）製「ロレスタGP」）を用いてその抵抗を測定した。小さいほど好ましい。

#### 6-2) 透過率

試料を島津製作所（株）製分光光度計（UV-2400P C）を用いて、400~800 nmの波長の平均透過率を測定した。

#### 6-3) 耐傷性

スチールウール（3 cm四角）に90 gの荷重をかけてその表面を擦り、その表面のすり傷の状態を目視で評価した。

A：傷は認められなかった

B：傷が少し認められた

C：傷が相当認められた

D：傷が著しく認められた

#### 6-4) 接着性

試料を25°C、60%RH環境下に6時間調湿し、表面をカッター（NTカッター）で、基体の表面に達する深さまで1.5 mm角にクロスカットして、表面に100

表1

試料	表面処理	下塗り	抵抗 (Ω)	透過率 (%)	耐傷性	接着性
試料01 (比較)	なし	なし	270	63	D	80
試料02 (本発明)	紫外線処理	なし	290	64	B	5
試料03 (本発明)	グロー処理	なし	280	64	A~B	1
試料04 (本発明)	コロナ処理	なし	285	63	B	6
試料05 (本発明)	火炎処理	なし	280	65	B	10
試料06 (本発明)	紫外線処理	下塗り-A	290	62	A	1
試料07 (本発明)	グロー処理	下塗り-A	280	64	A	0
試料08 (本発明)	コロナ処理	下塗り-A	290	64	A	0
試料09 (本発明)	火炎処理	下塗り-A	280	63	A	3
試料10 (比較)	なし	下塗り-A	280	64	B	82

#### 【0041】実施例2

実施例1の本発明試料03 (10×10 cm<sup>2</sup>) の対角表面に銅箔を導電性テープ（カーボンブラック粘着テープ）で貼りつけ、フィルムから引き出した銅箔間の抵抗をテスターで測定したところ、抵抗は290Ωを示し、優れた導電性を有することを確認した。

#### 【0042】実施例3

実施例1の本発明試料03において、保護層の外側にさらにフッ素樹脂をMEK溶剤を主体とする溶液で塗設し100 nmのオーバーコート層を付与する以外は、試料03と全く同様にして、本発明の試料3を作成した。抵抗は300Ω、透過率63%、耐傷性がAであり、試料03に比べ耐傷性の改善が見られた。これはオーバーコート層が、本発明において更に優れた特性を付与できることを示すものである。

#### 【0043】実施例4

実施例1の本発明試料03において、導電層を金コロイド粒子で作成する以外は試料03と全く同様にして、本発明の試料4を作成した。抵抗は270Ω、透過率6

個の切断片を形成した。次に50°C、95%RHのオーブン内の4日間経時させ、25°C、60%RH下でその表面全面にセロハンテープ（ニチバン社製）を貼りつけ、1時間放置後に手で勢いよくテープを剥離させた。この剥離テストを5回繰り返して、切片が剥離した個数を評価した。剥離切片の多いほど接着性が悪いことを示す。

#### 【0039】(7) 結果

得られた本発明及び比較用の特性を表1に示す。表面処理を実施しない比較試料01は、抵抗、透過率は優れるものの、耐傷性と接着性が大きく劣るものであった。これに対し、本発明の表面処理を実施した本発明の試料02~09は、抵抗、透過率、耐傷性および接着性の全てにおいて優れたものであった。一方、本発明の表面処理を実施しなかった比較試料10は、下塗り-Aのみを実施するものの接着性の点で満足の行くものではなかった。以上から、本発明がすべての点で優れていることが明白であり鋭意研究した成果である。

#### 【0040】

#### 【表1】

1%、耐傷性がA~B、接着性2であり、優れたものであった。ただしこの試料4は、試料03に比べ若干金属反射性が見られたが、商品価値を損なうものではなかった。

#### 【0044】

【発明の効果】簡単な構成からなるフィルムであり、表面抵抗が小さく、透明性、耐傷性及び接着性に優れるフィルムが得られる。これにより、表面から直接アースすることができ、簡単な方法で透明導電性フィルムを得ることができる。

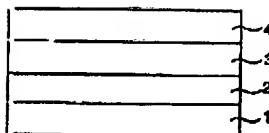
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止透明導電性積層フィルムの構成の模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 透明基材
- 2 ハードコート層
- 3 透明導電層
- 4 導電層用保護層

【図1】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl.?	識別記号	F I	(参考)
H 0 4 N	5/72	H 0 4 N	Z
H 0 5 F	1/00	H 0 5 F	E
H 0 5 K	9/00	H 0 5 K	V

F ターム(参考) 4F100 AA20H AB01B AB24B AG00  
 AK01A AK25 AK41 AR00B  
 AS00C AS00D AT00A BA02  
 BA03 BA04 BA07 BA10A  
 BA10B BA10D CA21B CA23  
 DE01B EH46C EJ12A EJ53A  
 EJ54A EJ64A GB41 JG01B  
 JG03 JG04B JK06 JL11  
 JN01 JN01A JN01B YY00B  
 5C058 DA08 DA10  
 5E321 AA14 BB23 BB44 CC16 GG01  
 GG05 GH01  
 5G067 AA42 BA02 CA01 DA02  
 5G307 FA01 FA02 FB02 FC05 FC09  
 FC10